



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : K. Yamazawa et al.

Art Unit : Unknown

Serial : 09/993,090

Examiner : Unknown

Filed : November 6, 2001

Title : PHOTSENSITIVE COMPOSITION FOR SANDBLASTING AND  
PHOTSENSITIVE FILM USING THE SAME

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT UNDER 35 USC §119

Applicant hereby confirms his claim of priority under 35 USC §119 from the following application:

Japan Application No. 2000-338460 filed November 7, 2000

A certified copy of the application from which priority is claimed is submitted herewith.

Please apply any charges or credits to Deposit Account No. 06-1050.

Respectfully submitted,

Date: December 19, 2001

  
George E. Heibel, Ph.D.  
Reg. No. 42,648

Fish & Richardson P.C.  
45 Rockefeller Plaza, Suite 2800  
New York, New York 10111  
Telephone: (212) 765-5070  
Facsimile: (212) 258-2291

30076820.doc

RECEIVED

FEB 04 2002

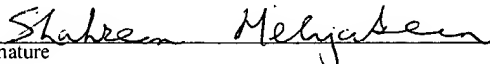
TC 1700

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL

I hereby certify under 37 CFR §1.8(a) that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail with sufficient postage on the date indicated below and is addressed to the Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

December 19, 2001

Date of Deposit

  
Signature

Shahreen Mehjabeen

Typed or Printed Name of Person Signing Certificate



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-338460

出 願 人

Applicant(s):

東京応化工業株式会社

RECEIVED

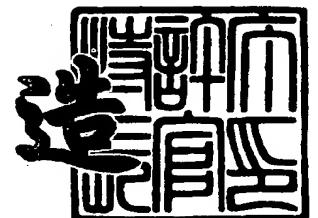
FEB 04 2002

TC 1700

2001年11月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3103331

【書類名】 特許願

【整理番号】 PT0122

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/027

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 熊澤 明

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 水澤 竜馬

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 中里 俊二

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 帶谷 洋之

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代表者】 横田 晃

【代理人】

【識別番号】 100101960

【弁理士】

【氏名又は名称】 服部 平八

【電話番号】 03-3357-2197

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027432

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706046

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 サンドブラスト用感光性組成物及びそれを用いた感光性フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (メタ) アクリロイル基を有する光重合可能なウレタン (メタ) アクリレートオリゴマー、(B) アクリル系共重合体及び (C) 光重合開始剤を含有する感光性組成物において、前記 (B) アクリル系共重合体が、ベンゼン環又はシクロヘキシル環をもつ共重合可能なモノマーから選ばれる少なくとも1種をモノマー単位として含むアクリル系共重合体であることを特徴とするサンドブラスト用感光性組成物。

【請求項2】 (A) (メタ) アクリロイル基を有する光重合可能なウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーが、主鎖中にポリエーテル構造単位を有するウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーを50質量%以上含むことを特徴とする請求項1記載のサンドブラスト用感光性組成物。

【請求項3】 (A) (メタ) アクリロイル基を有する光重合可能なウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーが、末端に水酸基を有するポリエーテル化合物とジイソシアネート化合物とが反応して得た末端イソシアネート基を有する化合物に、さらにヒドロキシル基又はカルボキシル基を有する (メタ) アクリレート化合物が反応した反応生成物を含むことを特徴とする請求項1記載のサンドブラスト用感光性組成物。

【請求項4】 末端に水酸基を有するポリエーテル化合物が、(ポリ) アルキレングリコールを必須成分として含むことを特徴とする請求項3記載のサンドブラスト用感光性組成物。

【請求項5】 (B) アクリル系共重合体中のベンゼン環又はシクロヘキシル環をもつ共重合可能なモノマーの共重合割合が2～70質量%であることを特徴とする請求項1記載のサンドブラスト用感光性組成物。

【請求項6】 可撓性フィルム上に請求項1乃至5のいずれか1項に記載のサンドブラスト用感光性組成物から成る層を設け、その上に離型フィルムを積層したことを特徴とする感光性フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なサンドブラスト用感光性組成物、さらに詳しくは、安価で、アルカリ現像性に優れ、かつ感度、基板との密着性及びパターニング後の弾性、柔軟性が高く耐サンドブラスト性に優れ、微細加工が容易なサンドブラスト用感光性組成物及びそれを用いた感光性フィルムに関する。

## 【従来技術】

## 【0002】

従来、ガラス、石材、プラスチック、セラミックス、皮革、木質材等の基板の表面に図柄を形成する加工方法の1つとしてサンドブラスト加工法が知られている。サンドブラスト加工法とは基板の表面に、ゴム板、紙等を貼り付け、切り抜き、パターニングしたのち研磨材等を吹き付けて選択的に基板を切削する加工法であるが、この中でも基板表面にサンドブラスト用感光性組成物層を設け、ホトリソグラフィー法によりマスクパターンを形成させたのち、研磨材等を吹き付けて選択的に基板を切削するサンドブラスト加工法（以下ホトリソグラフィーによるサンドブラスト加工法という）は作業効率が高い上に、微細加工ができる利点を有し、例えば金属パターンと絶縁パターンが混在する回路基板、特にプラズマディスプレイの金属配線パターンやセラミック、蛍光体等の絶縁パターンの形成に有効である。

## 【0003】

このリソグラフィーによるサンドブラスト加工法で使用されるサンドブラスト用感光性組成物としては、例えば末端にエチレン性不飽和基を有するウレタンポリマーと単官能エチレン性不飽和化合物及び重合開始剤を含有する感光性組成物（特開昭60-10242号公報）、不飽和ポリエステル、不飽和モノマー及び光重合開始剤を含有する感光性組成物（特開昭55-103554号公報）、ポリビニルアルコールとジアソ樹脂からなる感光性組成物（特開平2-69754号公報）などが提案されている。しかしながら、前記感光性組成物は膜厚制御が困難である上に、感度、基板との密着性及び耐サンドブラスト性が十分でな

く、微細加工が困難であった。

【0004】

上記欠点を改善したサンドブラスト用感光性組成物として、本出願人は先に末端にエチレン性不飽和基を有するウレタンオリゴマーを主成分とし、これにセルロース誘導体及び重合開始剤を含有するサンドブラスト用感光性組成物を特開平6-161098号公報で提案している。この特開平6-161098号公報記載のサンドブラスト用感光性組成物は、アルカリ現像性に優れている上に、感度、基板との密着性及びパターニング後の弾性、柔軟性が高く耐サンドブラスト性において従来のものより優れているが、微細加工を実用化できる点においては未だ十分なものではなかった。その上、ベース樹脂として用いるセルロース樹脂が高価であり、感光性組成物のコストを高くすることから、より安価なアクリル樹脂を用い実用化が可能な感光性組成物の開発を図ったが、アクリル樹脂がウレタンオリゴマー、特にポリエーテル構造単位を有するウレタンオリゴマーと相溶性が悪く、良好なパターンを形成することが困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、サンドブラスト用感光性組成物の成分としてベンゼン環又はシクロヘキシル環をもつ共重合可能なモノマーから選ばれる少なくとも1種をモノマー単位として含むアクリル系共重合体を用いることでウレタンオリゴマー、特にポリエーテル構造単位を有するウレタンオリゴマーとの相溶性が改善され、安価で、アルカリ現像性に優れ、かつ感度、密着性及びパターニング後の弾性、柔軟性が高く耐サンドブラスト性に優れるサンドブラスト用感光性組成物が得られることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、

【0006】

本発明は、安価で、アルカリ現像性に優れ、かつ感度、密着性及びパターニング後の弾性、柔軟性が高く耐サンドブラスト性に優れ、金属パターンや絶縁パターンの微細加工を好適に行えるサンドブラスト用感光性組成物を提供することを目的とする。

【0007】

また、本発明は、上記サンドブラスト用感光性組成物を用いた感光性フィルムを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成する本発明は、(A) (メタ) アクリロイル基を有する光重合可能なウレタン (メタ) アクリレートオリゴマー、(B) アクリル系共重合体及び(C) 光重合開始剤を含有する感光性組成物において、前記(B) アクリル系共重合体が、ベンゼン環又はシクロヘキシル環をもつ共重合可能なモノマーから選ばれる少なくとも1種をモノマー単位として含むアクリル系共重合体であることを特徴とするサンドブラスト用感光性組成物及びそれを用いた感光性フィルムに係る。

【0009】

以下に、本発明を詳細に説明する。

(ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマー)

本発明は、上述のとおり(A) (メタ) アクリロイル基を有する光重合可能なウレタン (メタ) アクリレートオリゴマー (以下、(A) 成分という) を含有するが、このウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーとは、ジオール化合物とジイソシアネート化合物とが反応して得た末端にイソシアネート基 ( $-NCO$  基) を有する化合物に、さらにヒドロキシル基又はカルボキシル基を有するアクリレート化合物又はメタクリレート化合物を反応した反応生成物をいう。ここで、ジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応生成物はウレタン結合により複数個が連なったものを包含する。サンドブラスト用感光性組成物に適用する(A) 成分としては露光硬化後の弾性が必要であることから、その弾性を維持できる範囲で分子内にウレタン結合を4個以上有する(A) 成分が好ましく、ウレタン結合が4個未満では、耐サンドブラスト性が極度に低下して好ましくない。

【0010】

上記(A) 成分を形成するジオール化合物としては、末端に水酸基を有するポリエステル類、ポリエーテル類等が挙げられる。これらのジオール化合物には例



えば、ラクトン類が開環重合したポリエステル類、ポリカーボネート類、アルキレングリコールまたはそのポリマーとジカルボン酸との縮合反応で得られたジオール化合物等が挙げられる。前記ラクトン類としては、具体的に $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ ,  $\beta$ -ジメチル- $\beta$ -プロピオラクトン等が挙げられる。また、ポリカーボネート類としては、具体的にビスフェノールA、ヒドロキノン、ジヒドロキシシクロヘキサン等のジオールと、ジフェニルカーボネート、ホスゲン、無水コハク酸等のカルボニル化合物との反応生成物が挙げられる。さらに、アルキレングリコールとしては、例えば具体的にエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等が挙げられ、そのポリマーとしては前記アルキレングリコール単独または二種以上が付加重合したポリマーが挙げられる。このアルキレングリコールまたはそのポリマーと反応するジカルボン酸としては、例えば具体的にマレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸等を挙げることができる。ポリエーテル類としては、具体的にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール等を挙げることができる。前記ポリエステル及びポリエーテルの構成成分として2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、特に2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸を有するとアルカリ溶液に対する溶解性に優れたウレタンオリゴマーが合成でき好ましい。特に(ポリ)アルキレングリコールモノマー単位を有するジオールがウレタンオリゴマーの強度を向上せしめることから好適である。前記ポリエステル類又はポリエーテル類は単独でも又2種以上の混合物でも使用できる。

## 【0011】

また、上記ジオール化合物と反応するジイソシアネート化合物としては、具体的にジメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチ

レンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、2, 2-ジメチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2, 5-ジメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式のジイソシアネート化合物を挙げることができ、その化合物の単独又は2種以上の混合物が使用できる。

## 【0012】

さらに、末端イソシアネート基を有する化合物と反応するヒドロキシル基又はカルボキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物としては、具体的にヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールモノアクリレート、エチレングリコールモノメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、ジペンタエリトリールモノアクリレート、ジペンタエリトリールモノメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート、 $\omega$ -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート等を挙げることができ、その単独又は2種以上が混合して使用できる。

## 【0013】

上記(A)成分は、その平均分子量が1000~30000の範囲が好ましく、平均分子量が1000未満では硬化後の被膜の結合力が大きくなり硬度が増し、耐サンドブラスト性が低下する。また、平均分子量が30000を超えると粘度が上昇し塗膜性が悪くなり、作業性が悪化する上に、電気絶縁抵抗値も上昇し好ましくない。

## 【0014】

上記(A)成分は、より好ましくは主鎖中にポリエーテル構造単位を有するウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを50質量%以上含むのがよい。これに

より強度のあるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーが得られ、耐サンドブラスト性が一段と向上する。

## 【 0 0 1 5 】

上記（A）成分は、（A）～（C）成分の総和 1 0 0 質量部中、1 0 ～ 9 0 質量部、好ましくは 3 0 ～ 7 0 質量部の範囲で含有するのがよい。前記含有量が 1 0 質量部未満では密着性、弾性、柔軟性に欠け耐サンドブラスト性が劣る。また、含有量が 9 0 質量部を超えると他の成分との相溶性が低下し、保存中に層分離を起こし好ましくない。

## 【 0 0 1 6 】

## （アクリル系共重合体）

本発明の（B）アクリル系共重合体（以下、（B）成分という）としては、上述のとおり耐サンドブラスト性に優れた被膜を形成でき、かつ現像処理工程において水又はアルカリ水溶液に可溶な、ベンゼン環又はシクロヘキシル基をもつ共重合可能なモノマーの少なくとも 1 種をモノマー単位として含むアクリル系共重合体が挙げられる。このベンゼン環又はシクロヘキシル環をもつ共重合可能なモノマーの少なくとも 1 種をモノマー単位として含むアクリル系共重合体を用いることで、（A）成分との相溶性が良好となり、安価なアクリル系重合体をベース樹脂として使用でき、（A）成分の使用量を抑えることができ、実用的なサンドブラスト用感光性組成物を低コストで製造できる。この（B）成分は、前記ベンゼン環又はシクロヘキシル基をもつ共重合可能なモノマーと、公知の（メタ）アクリル酸エステル、エチレン性不飽和カルボン酸、他の共重合可能なモノマー等を必要に応じて適宜組み合わせ、共重合させることで製造できる。前記ベンゼン環又はシクロヘキシル環をもつ共重合可能なモノマーとしては、例えば具体的にはベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、スチレン、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンモノアクリレート

、ノニルフェノキシポリプロピレンモノメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルフタレート、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート等が挙げられる。そして、このベンゼン環又はシクロヘキシル基をもつ共重合可能なモノマーの共重合割合は2～70質量%、好ましくは2～30質量%の範囲が良い。共重合割合が2質量部%未満では(A)成分との相溶性が低下し、保存中に分離を起こし、70質量%を超えるとサンドブラスト感光性組成物の現像性が低下するので好ましくない。

#### 【0017】

上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、エステルの炭素数が1～10までのアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類が、具体的にはメチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-エチルヘキシルアクリレート、エチレングリコールモノアクリレート、エチレングリコールモノメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、ジペンタエリトリールモノアクリレート、ジペンタエリトリールモノメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノメタクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラフルフリルメタクリレートが挙げられる。また、エチレン性不飽和カルボン酸としては、具体的にアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸

、ケイ皮酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等を挙げることができる。中でもアクリル酸及びメタクリル酸が好適に用いられる。

## 【 0 0 1 8 】

また、他の共重合可能なモノマーとしては、例えば前記（メタ）アクリル酸エステルとして例示した化合物をフマレート化に変えたフマル酸エステル類、マレエート化したマレイン酸エステル類、クロトネート化したクロトン酸エステル類、イタコネート化したイタコン酸エステル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-ビニルトルエン、*m*-ビニルトルエン、*p*-ビニルトルエン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、イソプレン、クロロプレン、3-ブタジエン等を挙げることができる。

## 【 0 0 1 9 】

上記（B）成分は、ラジカル共重合反応で合成するのがよく、使用する重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス-（4-メトキシ-2-ジメチルバレロニトリル）などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、*tert*-ブチルペルオキシピバレート、1, 1'-ビス-（*tert*-ブチルペルオキシ）シクロヘキサンなどの有機過酸化物および過酸化水素などを挙げることができる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせたレドックス型の重合開始剤も使用できる。

## 【 0 0 2 0 】

得られた（B）成分は、その酸価が50～250 mg KOH/gの範囲にあるのが望ましい。前記酸価が50 mg KOH/g未満では現像処理を行うことが難しく、250 mg KOH/gを超えると柔軟性の低下や現像時の耐水性の低下等の問題が生じる。前記酸価は、重合体の製造時に重合比を調節することで調製で

きる。

### 【0021】

また、(B)成分は、その分子量が重量平均分子量で5,000~200,000の範囲、より好ましくは20,000~100,000の範囲がよい。重量平均分子量が5,000未満では塗布乾燥によってフィルム化した際、十分なフィルム形成能が得られない。また、重量平均分子量が200,000を超えると十分な現像性が得られず、解像不良の原因となり好ましくない。前記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算による重量平均分子量である。

### 【0022】

さらに、(B)成分は、(A)~(C)成分の総和100質量部中、10~90質量部、好ましくは30~70質量部の範囲で含有されるのがよい。前記含有量が10質量部未満では組成物表面に粘着性が生じ、90質量部を超えると露光硬化後の耐サンドブラスト性や耐薬品性が低下するので好ましくない。

### 【0023】

#### (光重合開始剤)

本発明のサンドブラスト用感光性組成物が含有する(C)光重合開始剤(以下(C)成分という)としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-

オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-イソアミル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- $\beta$ -メトキシエチルアセタール、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-( $\alpha$ -エトキシカルボニル)オキシム、 $\alpha$ -ベンゾイル安息香酸メチル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、 $\alpha$ , $\alpha$ -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス-(9-アクリジニル)ヘプタン、1,5-ビス-(9-アクリジニル)ペンタン、1,3-ビス-(9-アクリジニル)プロパンなどが挙げられる。前記光重合開始剤は単独でもまた2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0024】

上記(C)成分は、(A)～(C)成分の総和100質量部中、0.1～25質量部、好ましくは1～15質量部の範囲で含有できる。前記含有量が0.1質量部未満では露光硬化不良を起こし十分な耐エッチング性や耐薬品性を得ることが困難となり、また、25質量部を超えると組成物溶液中で析出が起こり好ましくない。

## 【0025】

(光重合性モノマー)

本発明のサンドブラスト用感光性組成物は、さらに感度を向上させ、現像時の膜減りや膨潤を防ぐため必要に応じて光重合性モノマーを含有することができる

。前記光重合性モノマーとしては、上記の（メタ）アクリル酸エステル、エチレン性不飽和カルボン酸、他の共重合可能なモノマーとして例示するモノマーも使用できるが、好ましくは重合可能なエチレン性不飽和結合を2個以上有するモノマー（以下、多官能性モノマーという）がよい。前記多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコールのジアクリレート又はジメタクリレート類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのジアクリレート又はジメタクリレート類、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の3価の多価アルコールのポリアクリレート又はポリメタクリレート類やそれらのジカルボン酸変性物などが挙げられ、具体的にはエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、ペンタエリトリトールトリメタクリレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレート、ペンタエリトリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリトリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリトリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリトリトールヘキサメタクリレート等が挙げられる。

## 【0026】

上記光重合性モノマーは、（A）～（C）成分の総和100質量部に対し、20質量部を超えない範囲で配合するのが良い。配合量が20質量部を超えるとドライフィルム状としたときにコールドフローが起こり易くなるとともに、紫外線照射硬化後の感光性組成物の弾性が少なくなり耐サンドブラスト性が低下する。

## 【0027】

（有機溶剤）

本発明のサンドブラスト用感光性組成物は、その使用にあたって有機溶剤に溶



解するのがよく、使用する溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、2-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテートなどのアルコキシアルキルアセテート類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類などが好ましい。

【0028】

本発明のサンドブラスト用感光性組成物は用途に応じて、液状のまま基板の上に塗布するか、又は基板の上にスクリーン印刷するか等の方法で適用されるが、特に電子部品の製造等精密加工を必要とする場合にはこのサンドブラスト用感光性組成物を可撓性フィルム上に塗布、乾燥して形成した感光性フィルムを用いるのがよい。前記感光性フィルムは、例えば膜厚 $15 \sim 125 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂フィルムからなる可撓性フィルムに、溶剤に溶解したサンドブラスト用感光性組成物溶液をアプリケーター、バーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター等を用いて乾燥膜厚 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ となるように塗布し、乾燥することで形成できる。また必要に応じて、未使用時に感光性組成物層を安定に保護するため離型フィルムを貼着するのもよい。この離型フィルムとしては、シリコンをコーティングまたは焼き付けした厚さ $15 \sim 125 \mu\text{m}$ 程度のポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が好適に使用できる。

#### 【0029】

上記感光性フィルムにおいて、酸素減感作用を防ぐとともに、露光時に密着されるマスクパターンの粘着防止のため、可撓性フィルムと感光性組成物層との間に水溶性樹脂層を設けることができる。前記水溶性樹脂層としては、ポリビニルアルコール又は部分けん化ポリ酢酸ビニルの水溶性ポリマーの $5 \sim 20$ 重量%水溶液を乾燥膜厚 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ に塗布、乾燥した層がよい。

#### 【0030】

上記感光性フィルムの使用方法の一例を示すと、感光性フィルムの離型フィルムを剥がし、露出した感光性組成物層を基板上に密着させたのち、可撓性フィルムを剥がし、その露出面に所定のマスクパターンを備えたマスクを密着させ、その上から露光光線を照射する。前記感光性組成物層の基板上への密着に際しては基板を予め加熱しておき、この上に感光性フィルムを置いて押圧する、いわゆる熱圧着方式を採るのがよい。また、露光光線としては紫外線の他にエキシマレーザ、X線、電子線等が挙げられ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ等が使用できる。前記露光光線の照射後、マスクパターンを取り去り

、汎用のアルカリ現像液を用いて現像処理を施し、未照射部を溶解除去してパターンを形成する。使用する現像液のアルカリ成分としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、ベンジルアミン、ブチルアミンなどの第1級アミン、ジメチルアミン、ジベンジルアミン、ジエタノールアミン等の第2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の第3級アミン、モルホリン、ピペラジン、ピリジンなどの環状アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチルジアミンなどのポリアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルベンジルアンモニウムヒドロキシドなどのアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、ジエチルメチルスルホニウムヒドロキシド、ジメチルベンジルスルホニウムヒドロキシドなどのスルホニウムヒドロキシド類、その他コリン、ケイ酸塩含有緩衝液などが挙げられる。

## 【0031】

次いで、現像処理した基板にブラスト材を吹き付け研磨して所望のパターンに形成するが、使用するブラスト材としては、2～500  $\mu\text{m}$ のガラスビーズ、SiC、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、ZrOなどの無機微粒子等が好適である。

## 【0032】

## 【発明の実施の形態】

次に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

## 【0033】

## (実施例1)

メチルメタクリレート／ブチルメタクリレート／メタクリル酸／ベンジルメタクリレートの共重合割合が質量基準で10／35／25／30であるアクリル系共重合体（重量平均分子量70,000、酸価190）のメチルエチルケトン40質量％溶液250質量部、主鎖中にポリエーテル構造単位を有するウレタンアクリレートオリゴマー（共栄社製、SSUA8AL-MH）40質量部、ポリエチレングリコールジメタクリレート（ $n=9$ ）20質量部を混合し、さらに、光

重合開始剤として2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン2質量部、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩0.01質量部、マラカイトグリーン0.2質量部を加えて攪拌し、サンドブラスト用感光性組成物を調製した。

## 【0034】

得られたサンドブラスト用感光性組成物溶液を乾燥後の膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように、 $20\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）上にアプリケーターを用いて塗布、乾燥して感光性組成物層を形成した。次いで、前記感光性組成物層の上に $20\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムを気泡が残らないようにゴムローラーで圧着してサンドブラスト用感光性フィルムを作成した。

## 【0035】

この感光性フィルムのポリエチレンフィルムを剥がし、表出した感光性組成物層を $80^{\circ}\text{C}$ に加熱したガラス面にゴムローラーを用いてラミネートし、試験用パターンマスクを密着させた後、超高圧水銀灯により $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量で紫外線露光を行った。続いて液温 $30^{\circ}\text{C}$ の1%炭酸水素ナトリウム水溶液を用いて $1.47\times 10^5\text{Pa}$  ( $1.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ ) の噴射圧で30秒間のスプレー現像を行い、パターンを形成した。

## 【0036】

得られた感光性樹脂パターンは矩形で、テストマスク寸法との差が $0.5\mu\text{m}$ のシャープ性に優れ、精度の高いパターンであった。

## 【0037】

次に耐サンドブラスト性を評価するため、感光性フィルムのポリエチレンフィルムを剥がし、表出した感光性組成物層を $80^{\circ}\text{C}$ に加熱したガラス面にゴムローラーを用いてラミネートし、PETフィルムを剥がし、超高圧水銀灯により $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量で前面露光し、これをガラスビーズ#800（アルプスエンジニアリング製）研磨剤を使用して、ノズル距離 $80\text{mm}$ 、ブラスト圧 $1.96\times 10^5\text{Pa}$  ( $2.0\text{kgf}/\text{cm}^2$ ) でサンドブラストして感光性組成物層が磨耗して消失するまでの時間を測定した。その結果は150秒であり、耐サンドブラスト性は良好であった。

## 【0038】

## (実施例2)

実施例1で使用したアクリル系共重合体をメチルメタクリレート／ブチルメタクリレート／メタクリル酸／ベンジルメタクリレートの共重合割合が質量基準で18／55／25／2のアクリル系共重合体（重量平均分子量70,000、酸価160）に代えた以外は実施例1と同様の操作により感光性フィルムを作成した。

## 【0039】

次いで、実施例1と同様の操作によりパターンを形成した。得られた感光性樹脂パターンは矩形で、テストマスク寸法との差が0.5  $\mu\text{m}$ のシャープ性に優れ、精度の高いパターンであった。耐サンドブラスト性を実施例1と同様の操作で評価したところ、感光性組成物層が磨耗して消失するまでの時間は145秒であり、耐サンドブラスト性は良好であった。

## 【0040】

## (実施例3)

実施例1で使用したアクリル系共重合体をメチルメタクリレート／ブチルメタクリレート／メタクリル酸／スチレンの共重合割合を質量基準で15／55／25／5のアクリル共重合体（重量平均分子量85,000、酸価165）に代えた以外は実施例1と同様の操作により感光性フィルムを作成した。

## 【0041】

次いで、実施例1と同様の操作によりパターンを形成した。得られた感光性樹脂パターンは矩形で、テストマスク寸法との差が0.6  $\mu\text{m}$ のシャープ性に優れ、精度の高いパターンであった。耐サンドブラスト性も実施例1と同様の操作で評価したところ、感光性組成物層が磨耗して消失するまでの時間は140秒であり、耐サンドブラスト性は良好であった。

## 【0042】

## (比較例1)

実施例1で使用したアクリル系共重合体をメチルメタクリレート／ブチルメタクリレート／メタクリル酸の共重合割合を質量基準で20／55／25のアクリル

ル系共重合体（重量平均分子量 7 5, 0 0 0、酸価 1 6 0）に代えた以外は実施例 1 と同様の操作により感光性フィルムを作成した。

【 0 0 4 3 】

次いで、実施例 1 と同様の操作によりパターンを形成した。得られた感光性樹脂パターンは直線性に乏しく表面が大きく荒れていた。また、テストマスク寸法との差が 1 0  $\mu$  m のシャープ性に乏しいものであった。耐サンドブラスト性も実施例 1 と同様の操作で評価したところ、感光性組成物層が磨耗して消失するまでの時間は 5 0 秒であった。

【 0 0 4 4 】

（比較例 2）

実施例 1 で使用したアクリル系共重合体をメチルメタクリレート／ブチルメタクリレート／メタクリル酸／ベンジルメタクリレートの共重合割合を質量基準で 1 9 / 5 5 / 2 5 / 1 であるアクリル系共重合体（重量平均分子量 7 3, 0 0 0、酸価 1 6 3）に代えた以外は実施例 1 と同様の操作により感光性フィルムを作成した。

【 0 0 4 5 】

次いで、実施例 1 と同様の操作によりパターンを形成した。得られた感光性樹脂パターンは直線性に乏しく表面が大きく荒れていた。また、テストマスク寸法との差が 8  $\mu$  m のシャープ性に乏しいものであった。耐サンドブラスト性も実施例 1 と同様の操作で評価したところ、感光性組成物層が磨耗して消失するまでの時間は 1 0 0 秒であった。

【 0 0 4 6 】

（比較例 3）

実施例 1 で使用したウレタンアクリレートオリゴマーを主鎖中にポリエーテル構造単位を持たないウレタンアクリレートオリゴマー（共栄社製、SSUA 1 9 M）に代えた以外は実施例 1 と同様の操作により感光性フィルムを作成した。

【 0 0 4 7 】

次いで、実施例 1 と同様の操作によりパターンを形成した。得られた感光性樹脂パターンは矩形で、テストマスク寸法との差が 0. 5  $\mu$  m のシャープ性に優れ

、精度の高いパターンであった。しかし、耐サンドブラスト性の評価を実施例 1 と同様の操作で行ったところ、感光性組成物層が磨耗して消失するまでの時間は 4 5 秒であり、耐サンドブラスト性に乏しい組成物であった。

【 0 0 4 8 】

【発明の効果】

本発明のサンドブラスト用感光性組成物は、安価で、アルカリ現像性に優れ、かつ高感度で、基板との密着性及びパターンニング後の弾性、柔軟性に優れ耐サンドブラスト性が高く金属パターンや絶縁パターン等の微細加工に好適である。特に感光性フィルムに成形することで、電子部品等の微細加工が良好に行える。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価で、アルカリ現像性に優れ、かつ感度もよく、その上密着性及びパターンニング後の弾性、柔軟性が高く耐サンドブラスト性に優れ、金属パターンや絶縁パターンの微細加工に好適なサンドブラスト用感光性組成物及びそれを用いた感光性フィルムを提供すること。

【解決手段】 (A) (メタ) アクリロイル基を有する光重合可能なウレタン (メタ) アクリレートオリゴマー、(B) アクリル系共重合体及び (C) 光重合開始剤を含有する感光性組成物において、前記 (B) アクリル系共重合体が、ベンゼン環又はシクロヘキシル環をもつ共重合可能なモノマーから選ばれる少なくとも 1 種をモノマー単位として含むアクリル系共重合体であることを特徴とするサンドブラスト用感光性組成物及びそれを用いた感光性フィルム。

【選択図】 なし



認定 - 付加情報

特許出願の番号	特願 2000-338460
受付番号	50001434301
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年11月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年11月 7日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000220239]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
氏 名	東京応化工業株式会社